4751

ÜBER

DIPHENYLAMINDERIVATE

UND

AZINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

THEODOR BARTH

AUS BASEL.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1898.

4751

ÜBER

DIPHENYLAMINDERIVATE

UND

AZINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

THEODOR BARTH

AUS BASEL.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1898.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0142

HERRN Dr A. RAILLARD

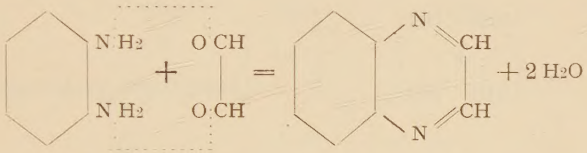
IN FREUNDSCHAFT GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für organische Chemie an der Universität Basel ausgeführt.

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *R. Nietzki*, meinen besten Dank auszusprechen für die bewährten Ratschläge, mit welchen er mir bei meinen Arbeiten stets behilflich war.

Einleitung.

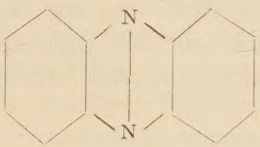
Im Jahre 1884 erhielt *Hinsberg**) aus Glyoxal und Orthophenylendiamin das Chinoxalin. Die Bildung desselben vollzog sich nach der Gleichung:



Indem er nun anstatt Glyoxal andere Körper mit der Gruppe — CO — CO —, nämlich Ortho-Diketone anwendete, fand er, dass diese Reaktion eine ganz allgemeine ist, und dass dadurch eine Reihe von Derivaten entsteht, welche eine, derjenigen des Chinoxalins ganz ähnliche Zusammensetzung aufweisen.

Schon *Hinsberg* unterschied unter diesen Körpern zwischen solchen, die aus einem aromatischen Diamin und einem Diketon der aliphatischen, und andern, die aus einem Diamin und einem Diketon der aromatischen Reihe entstehen und nannte erstere Chinoxaline, letztere *Azine*.

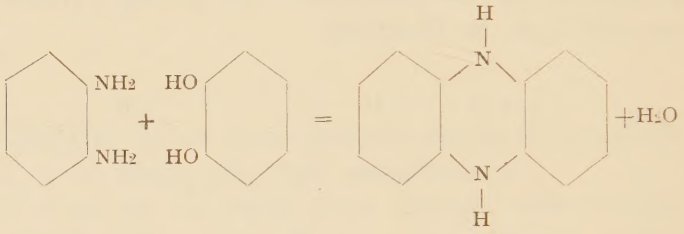
Über die Constitution der Azine kam schon *Claus*, welcher den einfachsten Repräsentanten der Reihe, das Phenazin von der Form:

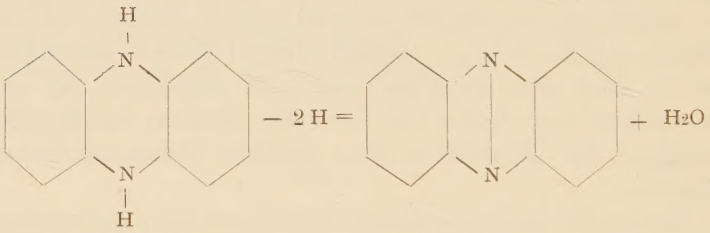


*) Liebig's Annalen 237, 327. Berichte der deutschen chem. Ges. 17, 319.

durch Destillation von azobenzoësaurem Calcium mit Kalk darstellte, zu richtigen Schlüssen, ohne jedoch auf die Stellung der Stickstoffatome in Bezug auf die Benzolkerne näher einzutreten. Er bezeichnete das Phenazin mit *Azophenylen*.

Über die Struktur desselben gaben später *Merz* und *Ries**) vollständige Aufklärung, indem sie zeigten, dass dasselbe Produkt durch Condensation von Orthophenylendiamin mit Brenzcatechin entsteht.





Danach bestehen nun die Azine aus zwei aromatischen Kernen, welche durch die Atomgruppe

mit einander verkettet sind.

Nachdem dies festgestellt war, lag die Frage nach dem Zusammenhang der Azine mit den Diphenylaminen nahe und 1890 unterzog, von Professor *Nietzki* veranlasst, *Ernst***) eine

---

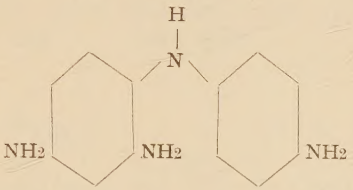
*) Ber. 19; 726 und 2206.

**) Inaug.-Diss. Basel 1889.

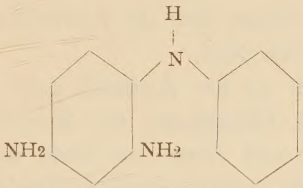
Anzahl solcher Körper einer Untersuchung, in der Erwartung, durch Oxydation ihrer Amidoprodukte zu Azinen zu gelangen.

Diphenylaminderivate erhielt er durch Condensation von Dinitrochlorbenzol mit aromatischen Aminen.

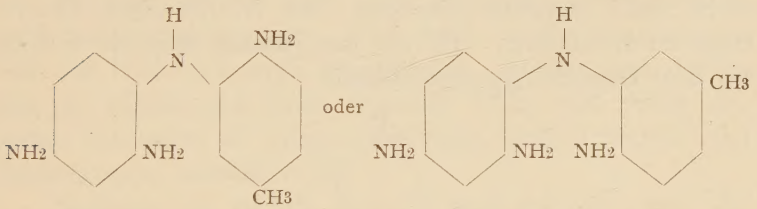
Ernst machte Oxydationsversuche mit Triamidodiphenylamin folgender Zusammensetzung:



mit Diamidodiphenylamin,



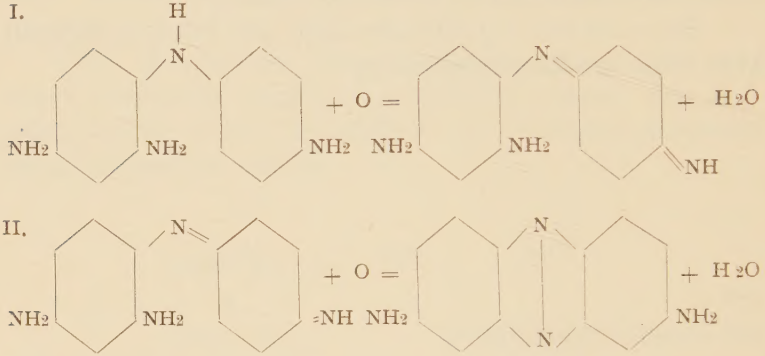
mit Diamidophenylamidotoluylamin



und noch andern analogen Körpern, in welchen nur die *eine* Parastelle zum Brückenstickstoff besetzt war. Er erhielt jedoch nur im ersten Falle, wo also *beide* Parastellen substituiert waren, ein günstiges Resultat. Es bildete sich aus dem erwähnten Triamidodiphenylamin das Diamidophenazin, dessen Constitution aus der Synthese ersichtlich ist. Als

Zwischenprodukt trat dabei ein *Indamin* auf. Der Vorgang war folgender:

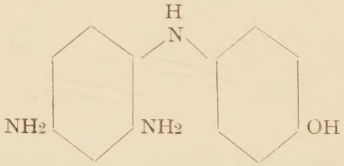
Indamin.



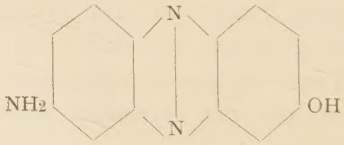
In allen andern Fällen war die Azinbildung entweder nur spurenweise oder gleich Null.

Ernst kam daher zu der Ansicht, dass zur Bildung von Azinen die vorherige Entstehung der Zwischenprodukte, der Indamine notwendig, und diese nur dann möglich sei, wenn beide Parastellen zum verbindenden Stickstoff durch Amidogruppen besetzt seien.

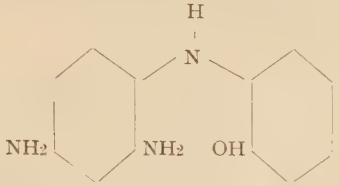
Simon, welcher diese Untersuchungen fortsetzte, wurde durch seine Resultate bewogen, die Auslassungen *Ernst*'s etwas zu modificieren. Es war ihm nämlich möglich, sowohl aus dem Diamido-oxy-diphenylamin



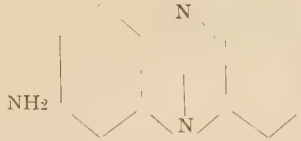
das Amido-oxy-phenazin



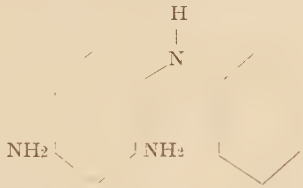
als auch aus dem Diamido-o-oxy-diphenylamin



das Amidophenazin, ohne dass dabei sich ein Indamin bildete,



zu erhalten, während auch von ihm die Oxydation des schon von *Ernst* in Angriff genommen Diamidodiphenylamins zum

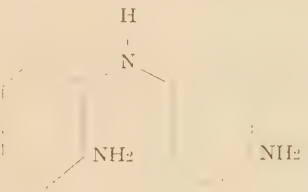


entsprechenden Amidophenazin nicht erzielt werden konnte.

*Simon**) drückt sich daher über die Entstehung der Indamine und Azine aus o-diaminen folgendermassen aus:

Dieselbe tritt ein, wenn beide Parastellen zum Bindestickstoff durch Amidogruppen, oder durch je eine Amidogruppe und eine Hydroxylgruppe besetzt sind. Ist eine dieser Stellen frei, so können sich keine Indamine bilden und Azine entstehen nur, wenn die zweite Orthostelle durch Hydroxyl- oder Amidogruppe substituiert ist.

Nachdem es endlich *Baur***) noch gelungen war, das Diamidodiphenylamin von der Form:



*) Inaug.-Diss. Basel 1894.

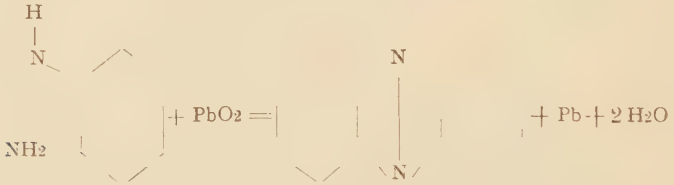
**) Inaug-Diss. Basel 1895.

das also den bisher erwähnten Bedingungen nicht entsprach, in das Amidophenazin überzuführen, fasste *Nietzki* die gemachten Erfahrungen dahin zusammen:

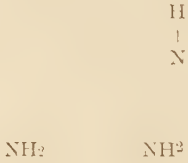
Damit Azine sich bilden können, muss jedenfalls eine Ortho- und eine Parastelle verschiedener Kerne durch Hydroxyl- oder Amidogruppe besetzt sein.

Bei allen bis dahin besprochenen Versuchen wurde als Oxydationsmittel Mangansuperoxyd z. T. in alkalischer, z. T. in neutraler Lösung angewendet.

Otto Fischer und *Otto Heiler**) benützten hiezu ein anderes Verfahren. Sie destillierten die Base mit Bleioxyd und erhielten auf diese Weise aus o-Amidodiphenylamin das einfache Phenazin, das Azophenylen von *Claus*, wobei die Reaktion nach folgendem Schema vor sich ging:



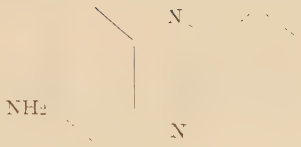
Dies war insofern ein neues Resultat, als die angewendete Base, die von *Nietzki* zuletzt als erforderlich bezeichneten Eigenschaften nicht besass. Es bewog dies *Fischer***), die Methode genauer zu prüfen durch Anwendung auf weitere Diphenylamine und in der That fand er, dass dieselbe ganz allgemein benützt werden kann. Mit Hülfe derselben war es ihm nun auch möglich, die schon mehrfach vergeblich versuchte Oxydation des Diamidodiphenylamins



*) B. 26; 383.

**) Ber. 29; 1873.

zum Amidophenazin



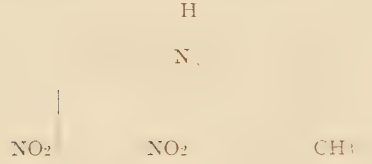
auszuführen. Dasselbe erwies sich mit dem von *Baur* aus dem isomeren, in Ortho- und Parastelle verschiedener Kerne substituierten Diamidodiphenylamin dargestellten Produkt als identisch.

Damit war nun dargethan, dass die bis dahin aufgestellten Bedingungen über die Oxydation von Diphenylaminen zu Indaminen und Azinen, wohl aufrecht erhalten werden müssen für erstere, dagegen dahinfallen für letztere. Das einzige Erfordernis für die Azinbildung bleibt also die Besetzung *einer* Orthostelle zum Brückenstickstoff mit einer Amidogruppe.

In vorliegender Arbeit machte ich es mir zur Aufgabe, weitere Diphenylaminderivate darzustellen und auf ihre Überführbarkeit in die Azine zu prüfen. Von einer andern Gruppe von Oxydationsprodukten, deren einfachstes Glied schon Simon erhielt, konnten wohl einige Homologe dargestellt werden, dagegen gaben dieselben keine Anhaltspunkte über ihre innere Zusammensetzung, so dass ich mich mit der Erwähnung der Thatsachen begnügen musste.

Experimenteller Teil.

Dinitrochlorbenzol und p-toluidin. Dinitrophenyl-p-toluidin.

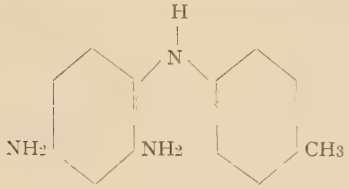


Löst man 30 g. Dinitrochlorbenzol in Alkohol und setzt zu dieser Lösung 15 g. p-Toluidin, nebst einigen ccm. Ammoniak, so tritt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade Reaktion ein. Es beginnen sich rote Nadeln von Dinitrophenyl-p-toluidin abzuscheiden, die sich rasch vermehren und nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Kristallkuchen. Man lässt erkalten, saugt die Kristalle ab, wäscht dieselben mit Wasser aus und trocknet auf dem Wasserbade. Zur Reinigung wird der Körper am besten aus Eisessig umkristallisiert, woraus er sich beim Erkalten in roten glänzenden Nadeln abscheidet, die einen Schmelzpunkt von 133° zeigen. Von dem Körper wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

0,0892 g. Substanz gaben bei 21° und 737 mm. Druck 12,2 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.
15,38 % N	15,46 % N

Diamidophenyl-p-toluidin.



Das Diamidoprodukt erhielt ich durch Reduktion von Dinitrophenyl-p-toluylamin.

Ich bediente mich hiezu der Methode, welche *Almenräder**) für die Reduktion von Dinitrodiphenylamin angibt.

Es wurden 30 g. des Condensationskörpers in kleinen Portionen in ein Gemisch von 50 g. Eisenpulver, 10 g. concentrierter Salzsäure und 50 g. Wasser das sich in einer eisernen Schale befand, unter fortwährendem Umrühren und Erwärmen auf dem Wasserbade oder über kleiner freier Flamme, eingetragen. Am Schluss wurde noch längere Zeit unter Zugabe von etwas Wasser, stärker erhitzt und dann die überschüssige Säure mit Soda neutralisiert bis zur schwach alkalischen Reaktion, wodurch zugleich das in Lösung gegangene Eisen wieder gefällt wurde. Jetzt brachte ich die ganze Masse in ein grosses Eisengefäss, setzte viel Wasser zu und kochte einige Zeit. Aus der, von den schwarzen Rückständen möglichst rasch abfiltrierten Lösung, die sich schon in der Wärme zu trüben begann, erhielt ich die Base in Form von schwach grau gefärbten Blättchen und Nadeln. Sie wurden von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und zur Reinigung mehrere Male aus heissem Wasser umkristallisiert bis zur Farblosigkeit. Beim Trocknen bei 100° wurden sie rasch dunkel, nach kurzer Zeit schwarz. Ich benützte daher zur Analyse im Exsiccator getrocknete, bei 117° schmelzende Substanz.

I. 0,1754 g. Substanz gaben 0,4686 g. Kohlensäure und 0,1138 g. Wasser.

*) Inaug.-Diss. Basel 1893.

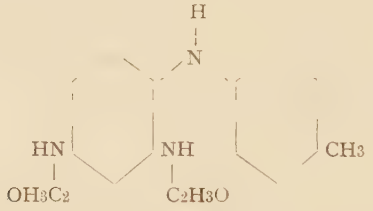
II. 0,1890 g. Substanz gaben bei 19° und 754 mm. Druck 32,4 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 73,24 %	72,86 %	—
H = 7,04 %	7,21 %	—
N = 19,72 %	—	19,93 %

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, sowie in verdünnten Säuren unter Bildung der betreffenden Salze.

Diamidophenyl-p-toluidin und Essigsäureanhydrid.

Behandelt man das Diamidoprodukt mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein Diacetylprodukt.



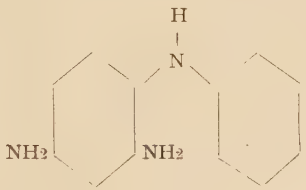
Schon beim Übergiessen damit, erwärmt sich die Masse von selbst. Durch Kochen wird die Reaktion unterstützt. Nach Beendigung derselben giesst man die Lösung in eine Schale, versetzt mit Alkohol und dampft zur Trockene ein. Dies wird so oft wiederholt, bis der Geruch nach essigsaurem Äthyl nicht mehr auftritt, d. h. bis alles überschüssige Essigsäureanhydrid weggebracht ist. Der zurückbleibende feste Rückstand wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und das reine Acetylprodukt auf diese Weise in farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 210° erhalten, die sich leicht in Alkohol und Eisessig, dagegen fast gar nicht in Wasser lösen.

0,3449 g. Substanz gaben bei 24° und 751 mm. Druck 43,8 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.
14,14 % N	14,47 % N

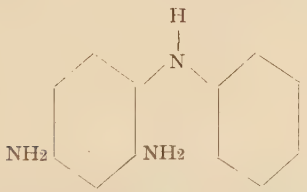
Das Diamidophenyl-p-toluidin wurde nun Oxydationsversuchen unterworfen.

*Simon**) hatte bei der Oxydierung des in der Einleitung erwähnten Diamidooxydiphenylamins die besten Resultate erzielt durch Anwenden einer ammoniakalischen Lösung und dies bewog ihn, auch beim Diamidodiphenylamin von der Form



sich einer solchen zu bedienen, in der Hoffnung, auf diesem Wege zu dem erwarteten Amidophenazin zu gelangen.

Statt dessen erhielt er jedoch ein anderes Oxydationsprodukt, für welches zwar keine Constitutionsformel angegeben werden konnte, dem aber aus den von *Simon* und *Raillard* angestellten Analysen zu schliessen, die Bruttoformel $C_{12}H_{10}N_2O$ zukommt. *Simon* nimmt an, dass die Oxydation in folgender Weise erfolgt sei:



$+ O = C_{12}H_{10}N_2O + NH_3$

Analog behandelte ich nun das Diamidophenyl-p-toluidin mit Braunstein.

5 g. Base suspendierte ich in 500 g. Wasser, setzte einige ccm. Ammoniak und 20 g. Mangansuperoxyd zu und erhitzte zum Sieden. Bald nach dem Erwärmen färbte sich

*) Inaug.-Diss. Basel 1894.

die Flüssigkeit dunkel braunrot und ein intensiver Geruch nach Carbylamin trat auf. Nach etwa einer halben Stunde filtrierte ich rasch ab und im Filtrat, einer schön dunkelroten Lösung, schieden sich braune Blättchen des Oxydationsproduktes ab. Sie wurden abgesaugt, getrocknet und mehrere Male aus Benzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei 135° gefunden.

Nach den Ergebnissen, wie sie Simon erhalten hat, muss angenommen werden, dass hier ein homologes Produkt entstanden sei, von der empirischen Zusammensetzung C_{13} H_{12} N_2 O nach der Gleichung:

$$C_{13}\ H_{15}\ N_3 + O = C_{13}\ H_{12}\ N_2\ O + NH_3$$

Die damit ausgeführte Analyse stimmte auch mit genügender Schärfe mit dieser Voraussetzung überein.

Es gaben:

I. 0,2701 g. Substanz 0,7281 g. Kohlensäure und 0,1462 g. Wasser.

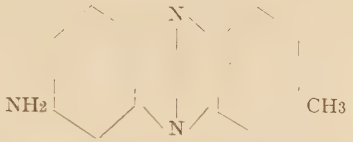
II. 0,2320 g. Substanz bei 10° und 739 mm. Druck 26,4 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.	
für C_{13} H_{12} N_2 O	I.	II.
C = 73,58 %	73,51 %	—
H = 5,66 %	6,01 %	—
O = 7,55 %	—	—
N = 13,21 %	—	13,40 %

In seinem Verhalten ist der Körper dem Simon'schen ganz entsprechend. Ähnlich den Azinen zeigt er mit Säure Farbenreaktion; conc. Schwefelsäure löst ihn mit tiefvioletter Farbe. Die alkoholische, wie die ätherische Lösung fluorescieren jedoch nicht.

Erhitzt man Diamidophenyl-p-toluidin mit Bleioxyd, so entsteht

Amido-pheno-tolazin.



5 g. des Diamidokörpers mischte ich gut mit der etwa 10fachen Menge Bleiglätte durch Zerreiben im Porzellanmörser, und füllte das Gemenge in eine unten zugeschmolzene Verbrennungsröhre. Diese wurde dann vorsichtig im Verbrennungsofen erhitzt. Nach kurzer Zeit gingen rote Dämpfe über, die sich an den Wandungen des Rohrs und im vorgelegten Kolben zu einem Öl condensierten, um schliesslich zu einer kristallinen Masse zu erstarren. Sie wurde herausgespült, in Alkohol aufgenommen und umkristallisiert. Die daraus erhaltenen Kristalle sind löslich in Benzol, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Benzol und Alkohol zeigt starke Fluorescenz.

Säuren geben die den Azinen eigentümlichen Färbungen: Concentrierte Salzsäure gibt eine dunkelgrüne, die beim Verdünnen in Rot übergeht, indem sich zugleich das Salz ausscheidet; concentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit rotbrauner Farbe, die beim Zusetzen von Wasser zuerst in grün, dann in rot umschlägt.

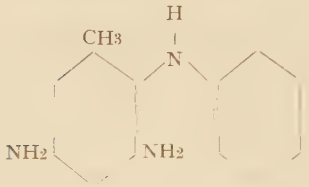
Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 225°.

I. 0,1971 g. Substanz gaben 0,5364 g. Kohlensäure und 0,0997 g. Wasser.

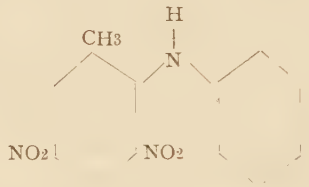
II. 0,2303 g. Substanz gaben bei 19° und 742 mm. Druck 41,2 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 74,64 %	74,23 %	—
H = 5,26 %	5,62 %	—
N = 20,09 %	—	20,51 %

Diamidotoluyl-phenylamin.



Um zu dieser Base zu gelangen, stellte ich zunächst das von *Rehe* *) aus Dinitrochlortoluol und Anilin erhaltene Dinitrotoluyl-phenylamin dar.



Da das Festwerden des Dinitrochlortoluols sehr lange Zeit in Anspruch nimmt, so verwendete ich zur Condensation direkt das flüssige Produkt, wie es beim Nitrieren des Chlortoluols entsteht und erhielt damit gute Resultate, wenn auch eine etwas geringere Ausbeute.

Die Reduktion des Dinitrotoluyl-phenylamin vollzog sich glatt nach dem nämlichen Verfahren wie im vorhergehenden Fall. Statt Salzsäure wurde zweckmässiger Eisessig genommen.

Nach dem Ausziehen des mit Sodalösung neutralisierten Reduktionsgemisches mit heissem Wasser schied sich im Filtrat die freie Base in farblosen Nadeln ab. Als bestes Reinigungsmittel erwies sich auch hier Wasser, in welchem der Körper in der Wärme in ziemlicher Menge, in der Kälte kaum löslich ist. Die aus wässeriger Lösung erhaltenen Kristalle sind in reinem Zustande an der Luft, selbst beim Erwärmen ziemlich beständig und konnten deshalb bei 100° getrocknet werden,

*) Inaug.-Diss. Basel 1891.

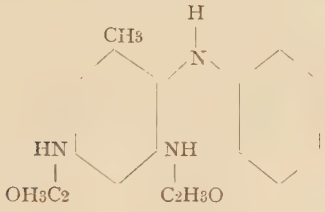
wobei nur eine ganz schwache Braunfärbung eintrat. Die so getrocknete Substanz schmilzt bei 120°. Sie wurde analysiert.

I. 0,2606 g. Substanz gaben 0,6979 g. Kohlensäure und 0,1701 g. Wasser.

II. 0,2860 g. Substanz gaben bei 22° und 730 mm. Druck 50,6 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 73,24 %	73,03 %	—
H = 7,04 %	7,25 %	—
N = 19,72 %	—	19,75 %

Diacetyl-diamidotoluyl-phenylamin.



10 g. Base werden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt und erwärmt. Nach kurzer Zeit ist alles in Lösung gegangen, die Amidogruppen sind acetyliert. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Acetylprodukt langsam ab. Es wurde durch Kristallisation aus Eisessig rein erhalten in weissen Kristallen vom Schmelzpunkt 240°.

0,2911 g. Substanz gaben bei 17° und 730 mm. Druck 37,8 ccm. Stickstoff.

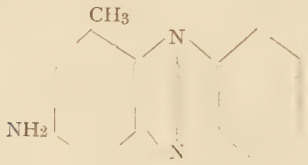
Berechnet.	Gefunden.
14,14 % N	14,74 % N

Eine Oxydationsprobe mit Mangansuperoxyd in ammoniakalischer Flüssigkeit zeigte, dass auch das Diamidotoluyl-phenylamin ein ganz ähnliches Produkt gibt, wie das isomere

Diamidophenyl-p-toluidin. Dasselbe wurde nicht näher untersucht, doch darf angenommen werden, dass man es hier ebenfalls mit einem Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{13}H_{12}N_2O$ zu thun hat, da derselbe aus dem isomeren Ausgangsmaterial sich herleitet.

Erhitzen des Diamidotoluyl-phenylamins mit Bleioxyd führt ohne Schwierigkeit zum

Amido-tolu-phenazin.



Es geht bei der Destillation ein rotes Produkt über, das zuerst aus Benzol, schliesslich aus Alkohol umkristallisiert wurde. Es bildet rote Nadeln die, getrocknet, bei ca. 260° schmelzen. In Wasser ist der Körper unlöslich. Mit Säuren entstehen die bekannten Reaktionen, erst grüne, auf Zusatz von Wasser rote Färbung.

I. 0,1372 g. Substanz gaben 0,3753 g. Kohlensäure und 0,0729 g. Wasser.

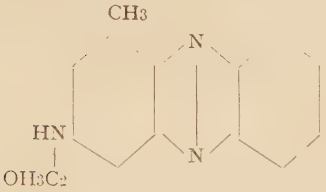
II. 0,0961 g. Substanz gaben bei 18° und 739 mm. Druck 17,2 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 74,64 %	74,60 %	—
H = 5,26 %	5,90 %	—
N = 20,09 %	—	20,51 %

Bringt man zu dem Körper Essigsäureanhydrid, so tritt Reaktion ein, indem in die Amidogruppe Acetyl eingeführt wird.

Es entsteht:

Acetylamido-tolu-phenazin.

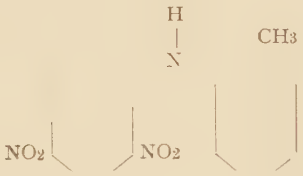


5 g. des Amidophenazins versetzte ich mit 15 g. Essigsäureanhydrid und erhitzte auf kleiner Flamme einige Zeit. Dann wurde die Lösung in Wasser gegossen und aufgekocht. Es schieden sich gelbliche Flocken des Acetylproduktes aus, welche in Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gelöst und daraus als gelbe verfilzte Nadeln erhalten wurden, deren Schmelzpunkt bei 275° liegt. Concentrierte Schwefelsäure bewirkt damit rotbraune, mit Wasser gelb werdende Färbung.

0,0809 g. Substanz gaben bei 9° und 751 mm. Druck 11,4 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden
16,73 % N	16,93 % N

Durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf o-Toluidin entsteht Dinitrophenyl-o-toluylamin.



Dieses wird schon von *Leymann* *) beschrieben. Er fand den Schmelzpunkt desselben bei 101—102°. Schmelzpunktbestimmungen, die ich mit dem, aus Eisessig umkristallisierten, hellgelbe Nadeln bildenden Körper, vornahm, ergaben einen solchen von 120°.

Eine Analyse, die ich von demselben ausführte, stimmte auf das Condensationsprodukt.

I. 0,1701 g. Substanz gaben 0,3571 g. Kohlensäure und 0,0700 g. Wasser.

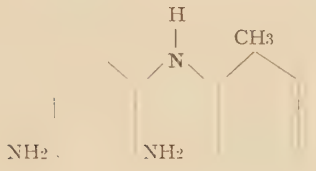
II. 0,3750 g. Substanz gaben bei 20° und 745 mm. Druck 51 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 57,14 %	57,29 %	—
H = 4,03 %	4,56 %	—
O = 23,44 %	—	—
N = 15,38 %	—	15,56 %

Das Dinitrophenyl-o-toluidin lässt sich auf die schon angegebene Weise mit Eisen und Salzsäure leicht reducieren zum

*) Ber. 15, 1236.

Diamidophenyl-o-toluylamin.



Das Reduktionsgemisch wird, nachdem der Nitrokörper langsam eingetragen, neutralisiert, mit Wasser versetzt und gekocht. Nach dem Filtrieren scheidet die Lösung schon in der Wärme das Diamidoprodukt in farblosen, ziemlich luftbeständigen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt sich bei 101 bis 102° befindet. Sie sind leicht löslich in Alkohol. Behandeln mit concentrierter Salzsäure liefert ein Chlorhydrat.

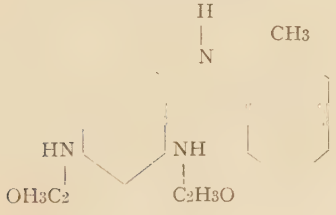
Zur Analyse nahm ich eine Probe der bei 100° getrockneten Substanz.

I. 0,2680 g. Substanz gaben 0,7189 g. Kohlensäure und 0,1745 g. Wasser.

II. 0,2636 g. Substanz gaben bei 21° und 735 mm. Druck 46,4 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 73,24 %	73,21 %	—
H = 7,04 %	7,23 %	—
N = 19,72 %	—	19,91 %

Diacetylprodukt.



Mit Essigsäureanhydrid tritt Diamidophenyl-o-toluidin in Reaktion unter Bildung von Diacetyldiamidophenyl-o-toluidin. Es geht unter starker Erwärmung in Lösung und nach einigem Einwirken erstarrt der Kolbeninhalt. Man erwärmt auf dem Wasserbad, bis alles wieder flüssig geworden ist und kann nun mit Wasser das Acetylprodukt ausfällen. Es löst sich leicht in Eisessig und Alkohol. Aus verdünntem Eisessig erhielt ich es in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 188°.

0,0780 g. Substanz gaben bei 21° und 752 mm. Druck 9,8 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.
14,14 % N	14,50 % N

Die Oxydation des Diamidophenyl-o-toluidins versuchte ich zuerst in saurer Lösung mit Eisenchlorid auszuführen und erhielt auch kleine Mengen eines kristallisierten Oxydationsproduktes, indem ich so viel als möglich von der reinen Base in verdünnter Salzsäure löste, und zu dieser Lösung eine solche von Eisenchlorid tropfenweise zusetzte in der Kälte. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelrot und es schieden sich kleine Kristallblättchen ab, die, abfiltriert und getrocknet, einen grünen Flächenschimmer aufwiesen.

Verschiedene Versuche, den Körper in etwas grössern Quantitäten darzustellen, misslangen, indem nur schwarze, nicht zu reinigende Schmieren entstanden. Ich musste daher darauf verzichten, den Körper einer genauern Untersuchung zu unterziehen.

Ein besseres Resultat gab die Behandlung mit Mangansuperoxyd.

In denselben Mengenverhältnissen wie beim Para-produkt wurden Base und Braunstein in Wasser, welches durch Ammoniak alkalisch gemacht war, gegeben und erhitzt, wobei ebenfalls bald die rotbraune Färbung, sowie der Isonitrilgeruch

sich zeigte. Sofort nach dem Filtrieren der Reaktionsflüssigkeit schieden sich rote glänzende Kristallblättchen ab, welche isoliert und getrocknet wurden.

Zur Reindarstellung des Körpers wurde als Kristallisationsmittel Benzol angewendet, in welchem er ziemlich leicht löslich ist. Man erhält derbe rote, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer, und in Ligroin unlösliche Kristalle vom Schmelzpunkt 146°.

In Übereinstimmung mit dem beschriebenen Resultat aus Diamidophenyl-p-toluidin, musste diesem Körper dieselbe Zusammensetzung zukommen, welche also auch durch die Formel $C_{13}H_{12}N_2O$ ausgedrückt wird. Die Analyse bestätigte dies auch.

I. 0,1396 g. Substanz gaben 0,3758 g. Kohlensäure und 0,0738 g. Wasser.

II. 0,1682 g. Substanz gaben bei 15° und 738 mm. Druck 19,8 ccm. N.

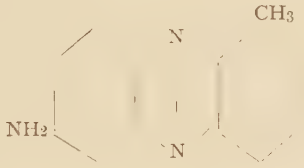
Berechnet.	Gefunden.	
für $C_{13}H_{12}N_2O$	I.	II.
C = 73,58 %	73,49 %	—
H = 5,66 %	5,87 %	—
O = 7,55 %	—	—
N = 13,21 %	—	13,61 %

Schwefelsäure erzeugt mit dem Körper eine berlinerblaue Färbung.

Destilliert man das Diamidophenyl-o-toluidin mit der ca. 10 bis 12fachen Menge Bleioxyd, so entsteht ein

Amidopheno-tolazin

von der Constitution



Dasselbe löst sich leicht in Benzol und Alkohol. Eisessig und verdünnte Salzsäure lösen es unter Bildung der Salze mit fuchsinroter Farbe, während concentrierte Salzsäure grüne, concentrierte Schwefelsäure rotbraune Färbung hervorruft.

Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Umkristallisieren aus Benzol, aus welchem Lösungsmittel es sich in derben braunen Kristallen abscheidet, die bei etwa 240° schmelzen. Sie wurden analysiert.

I. 0,1120 g. Substanz gaben 0,3061 g. Kohlensäure und 0,0577 g. Wasser.

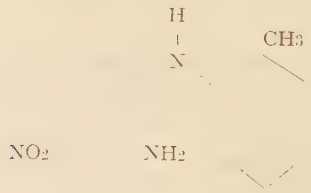
II. 0,2450 g. Substanz gaben bei 20° und 742 mm. Druck 43,6 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 74,64 %	74,54 %	—
H = 5,26 %	5,73 %	—
N = 20,09 %	—	20,21 %

Partielle Reduktion von Dinitrophenyl-o-toluylamin.

Wird das Dinitrophenil-o-toluylamin in Gegenwart von Ammoniak der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt, so wird eine Nitrogruppe durch die Amidogruppe ersetzt und es bildet sich

Nitramidophenyl-o-toluidin.



Dabei wurde als bestes Verfahren folgendes gefunden:

10 g. Nitrokörper werden in Alkohol, dem man etwas Ammoniak beigefügt hat, suspendiert und in die Flüssigkeit leitet man einen Schwefelwasserstoffstrom ein. Sofort beginnt dieselbe sich rot zu färben und das gelbe Condensationsprodukt geht nach und nach in Lösung, wobei das Reaktionsgemisch sich beträchtlich erwärmt. Die Reaktion wird unterbrochen, sobald alles gelöst ist. Meistens beginnt sich auch schon von dem gebildeten Reduktionsprodukt abzuscheiden. Die Lösung wird nun in verdünnte Salzsäure gegossen, wobei neben dem partiellen Reduktionsprodukt Schwefel als gelber Niederschlag ausfällt. Kocht man nun, so geht ersteres in Lösung und kommt nach dem Filtrieren in gelben Nadelbüscheln zum Vorschein. Diese werden von der Mutterlauge getrennt und können durch Kristallisation gereinigt werden. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Versetzt man diese Lösungen mit Wasser, so tritt zuerst orangefarbene Trübung ein, welche langsam in Kristallbildung übergeht. Nach einigem Stehen scheiden sich dunkelrote Nadeln ab. Auch Benzol löst den Körper in ziemlicher Quantität, scheidet ihn jedoch in gelben Kristallen ab.

Zur Analyse nahm ich von der aus verdünntem Eisessig kristallisierten roten Substanz, welche bei 110° schmilzt. Es gaben:

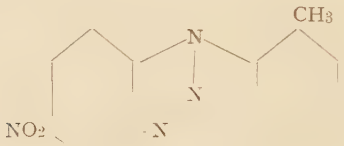
I. 0,2356 g. Substanz 0,5545 g. Kohlensäure und 0,1143 g. Wasser.

II. 0,2290 g. Substanz bei 20° und 741 mm. Druck 35,4 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 64.46 %	64,18 %	—
H = 4,96 %	5,39 %	—
O = 13,22 %	—	—
N = 17,36 %	—	17,63 %

Dass dem Reduktionsprodukt die oben angegebene Form zukommt, d. h. dass also die zum Brückenstickstoff in Orthostellung sich befindliche Nitrogruppe reduziert wurde, zeigt die bei der Einwirkung von salpetriger Säure eintretende Bildung von

Nitroazimidophenyl-o-toluidin.



Das Nitramidoprodukt wurde in Alkohol gelöst und mit concentrierter Salzsäure versetzt. In diese Lösung wurde dann die in Wasser gelöste, berechnete Menge Natriumnitrit gegossen. Gleich nach dem Zusetzen schied sich das Azimid in gelblich gefärbten Flocken aus. Sie wurden abfiltriert und mehrmals aus Alkohol unter Beifügung von etwas Tierkohle umkristallisiert. Auf diese Weise gereinigt, bildet der Körper weisse Nadeln, die bei 124° schmelzen.

0,2066 g. Substanz gaben bei 20° und 745 mm. Druck 39,6 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.
22,04 % N	21,99 % N

Versuchsweise wurde nun auch das Nitroamidophenyl-o-toluidin mit Bleioxyd destilliert.

Wie nach den bisherigen Erfahrungen zu schliessen war, ging bei der Destillation ein braungelbes Oxydationsprodukt über, welches durch die Farbenreaktionen mit Säuren sich als Azin erwies. Auch trat der, allen diesen Destillationsprodukten eigentümliche aromatische Geruch auf. Es dürfte auf diese Weise also das

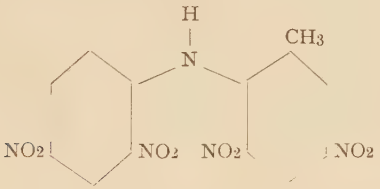
Nitropheno-tolazin

folgender Zusammensetzung

entstanden sein.

Die Oxydation mit Braunstein führte zu keinem Resultat. Die Lösung des Nitroamidokörpers färbte sich kaum und es erfolgte keine Abscheidung eines Oxydationsproduktes.

Tetranitrophenyl-o-toluidin.



Behandelt man das Dinitrophenyl-o-toluidin mit rauchender Salpetersäure, so entsteht obiges Tetranitroprodukt. Nach allgemeinen Erfahrungen, auf welche auch *Raillard**) aufmerksam macht, ist anzunehmen, dass die neu eintretenden Nitrogruppen die Ortho- und Parastelle des andern Kernes einnehmen.

15 g. Dinitrophenyl-o-toluidin werden in Eisessig suspendiert und mit einem Überschuss von rauchender Salpetersäure einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich successive alles auflöst. Die Lösung wird nun auf Eis gegossen und man erhält dadurch den Tetranitrokörper als gelbe flockige Masse abgeschieden. Dieselbe wurde aus Eisessig kristallisiert. Der Körper bildet hellgelbe, dem Ausgangsmaterial sehr ähnliche Nadeln, welche bei 189° schmelzen. Sie sind in Alkohol und Benzol schwer löslich.

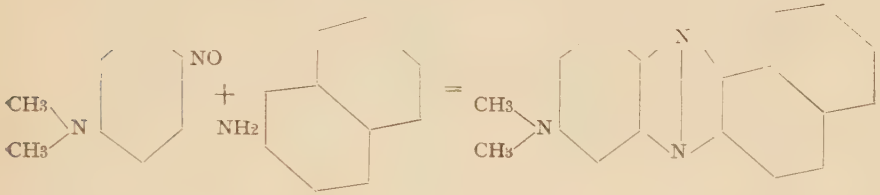
*) Inaug.-Diss. Basel 1897.

I. 0,1970 g. Substanz gaben 0,3088 g. Kohlensäure und 0,0500 g. Wasser.

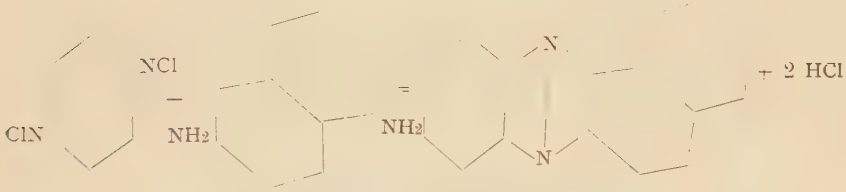
II. 0,1454 g. Substanz gaben bei 17° und 743 mm. Druck 24,6 ccm. N.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 42,97 %	42,74 %	—
H = 2,48 %	2,81 %	—
O = 35,26 %	—	—
N = 19,28 %	—	19,56 %

Vor einigen Jahren gelangte *Witt**), indem er β-naphtylamin auf Nitrosodimetylanilin einwirken liess, zu einem Dimethyl-phenylnaphteurhodin nach der Gleichung:



und etwas spätererhielten *Nietzki* und *Otto***), indem sie statt Nitrosodimethylanilin, Chinondichlorimid anwendeten auf dieselbe Weise den einfachen Amidokörper des Witt'schen Dimethylnaphteurhodin, das Amidophenyl-naphtazin, indem die Einwirkung sich folgendermassen gedacht werden muss:



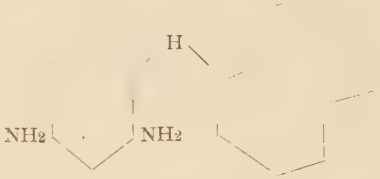
Das entstandene Azin kristallisierte aus Benzol in gelben Nadeln. Concentrierte Salzsäure erzeugte damit eine intensiv fuchsinrote Färbung, die mit Wasser wieder verschwand unter gleichzeitiger Abscheidung des Salzes. Concentrierte Schwefelsäure gab rotbraune, mit Wasser durch grün in rot sich verwandelnde Färbung.

Zu demselben Amidophenyl-naphtazin musste ich, wie sich aus dem bisher Besprochenen ergibt, gelangen durch

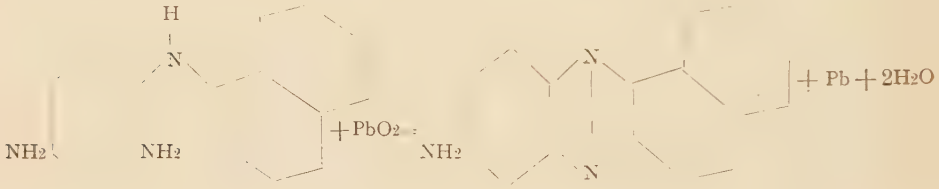
*) Ber. 21; 719.

**) Ber. 21; 1598.

Oxydation eines Diamidophenyl-α-naphtylamins von der Zusammensetzung:



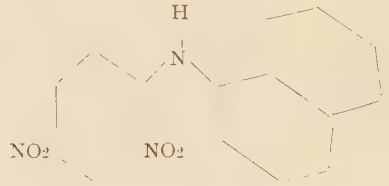
nach der Methode von *Fischer*, wobei sich nach folgendem Schema das Azin bildet:



Die ausgeführten Versuche zeigten die Richtigkeit dieser Voraussetzung.

Um zu dem Diamidophenyl-α-naphtylamin zu gelangen, condensierte ich zunächst Dinitrochlorbenzol mit α-naphtylamin, und erhielt:

Dinitrophenyl-α-naphtylamin.



Zu einer Lösung von 50 g. Dinitrochlorbenzol in Alkohol, setzte ich eine solche von 35 g. α-naphtylamin, sowie 30 g. fein pulverisiertes entwässertes Natriumacetat und erhitzte

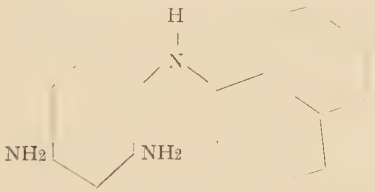
während mehrerer Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Nach einigem Kochen begannen sich in der Flüssigkeit rote Nadeln des Condensationsproduktes abzuscheiden und nach dem Erkalten bildete der Kolbeninhalt einen roten Kristallbrei, der neben Dinitrophenyl-α-naphtylamin noch unverändertes Dinitrochlorbenzol und α-naphtylamin enthielt. Ich trennte nun die Kristalle von der Mutterlauge und kochte dieselben, um sie von den Ausgangsmaterialien zu befreien mehrere Male mit Alkohol, in welchem das Produkt schwer löslich ist, aus. Schliesslich wurde aus Eisessig umkristallisiert. Der Körper bildet hellrote, glänzende Nadeln, die bei 120° getrocknet, einen Schmelzpunkt von 194° besitzen. Ein Teil wurde analysiert:

I. 0,2983 g. Substanz gaben 0,6791 g. Kohlensäure und 0,1013 g Wasser.

II. 0,2209 g. Substanz gaben bei 11° und 755,5 mm. Druck 25,1 ccm. N.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 62,14 %	62,08 %	—
H = 3,56 %	3,77 %	—
O = 20,71 %	—	—
N = 13,59 %	—	13,64 %

Diamidophenyl-α-naphtylamin.



Die Reduktion des Dinitrophenyl-α-naphtylamin vollzieht sich verhältnismässig leicht. Als am zweckmässigsten erwies sich folgendes Verfahren:

20 g. des Condensationsproduktes werden fein gepulvert und in kleinen Teilen in ein Gemisch von 80 g. Zinnchlorür, 200 g. concentrierte Salzsäure und 100 ccm. Eisessig, dem etwas metallisches Zinn beigegeben wird, eingetragen unter Erwärmen. Die rote Substanz löst sich successive auf und wird vollständig entfärbt. Ist alles reduziert, so lässt man erkalten und setzt nun concentrierte Salzsäure zu, wodurch ein Zinnchlorürdoppelsalz als graue flockige Masse abgeschieden wird. Diese trennt man von der übrigen Reaktionsflüssigkeit, löst sie in Wasser und befreit die Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn. Aus der vom Schwefelzinn abfiltrierten, jetzt vollständig farblosen Flüssigkeit lässt sich die freie Base durch Sodalösung als schwach grau gefärbter Niederschlag ausfällen. Versetzt man sie mit concentrierter Salzsäure, so scheidet sich weisses salzsaures Salz aus.

Das freie Amidoprodukt wurde getrocknet und erwies sich als ziemlich luftbeständig. In Alkohol ist dasselbe leicht löslich; auch Äther nimmt ziemlich viel davon auf, in Wasser bleibt es ungelöst. Um den Körper zu reinigen, löste ich ihn in Benzol und kochte mit Tierkohle. Aus der von letzterer abfiltrierten Lösung schied er sich in farblosen Kristallkörnern ab. Bei 100° färbte sich die zerriebene bräunliche Substanz rosa. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 148°. Zur Analyse wurde von der bei 100° getrockneten Substanz genommen.

I. 0,1976 g. Substanz gaben 0,5558 g. Kohlensäure und 0,1121 g. Wasser.

II. 0,2189 g. Substanz gaben bei 18° und 725 mm. Druck 33 ccm. N.

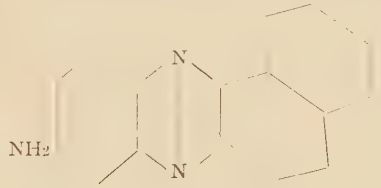
Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 77,11 %	76,71 %	—
H = 6,02 %	6,30 %	—
N = 16,86 %	—	16,94 %

Das Diamidophenyl-α-naphtylamin wurde in schon beschriebener Weise aus einem Verbrennungsrohr mit Bleioxyd destilliert. Das Resultat war ein gelbgefärbter Körper, der sich, wie eine damit vorgenommene Analyse zeigte, als

Amidophenyl-naphtazin

erwies.

Er wurde durch wiederholte Kristallisation aus Benzol und Alkohol gereinigt. Aus seinem Verhalten geht hervor, dass sich ohne Zweifel das erwartete, von *Nietzki* und *Otto* aus Dichlorchinonimid dargestellte Eurhodin gebildet hat, welchem also die Constitution:



zukommt. Dasselbe schmilzt bei ca. 260°.

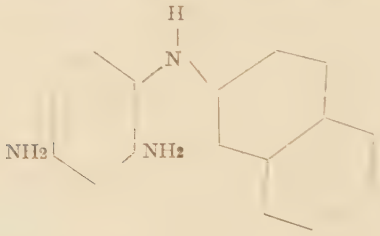
I. 0,1063 g. Substanz gaben 0,3052 g. Kohlensäure und 0,0510 g. Wasser.

II. 0,1067 g. Substanz gaben bei 18° und 739 mm. Druck 16,2 ccm. N.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 78,37 %	78,30 %	—
H = 4,49 %	5,31 %	—
N = 17,14 %	—	17,39 %

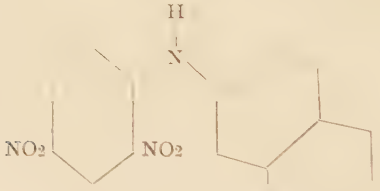
Derselben Operation unterwarf ich schliesslich noch das

Diamidophenyl-β-naphtylamin,



welches ich durch Reduktion des von *Ernst* aus Dinitrochlorbenzol und β-naphtylamin dargestellten

Dinitrophenyl-β-naphtylamin



erhielt.

Schon *Ernst**) scheint übrigens bei seinen Oxydationsversuchen diese Base in den Händen gehabt zu haben, ohne jedoch darüber nähere Angaben zu machen.

Sie ist bedeutend schwieriger erhältlich als das entsprechende α-produkt.

30 g. Dinitrokörper wurden in Eisessig gelöst und die siedende Lösung allmählich in das vorher erhitzte Reduktionsgemisch, bei welchem aber die gewöhnliche concentrierte Salzsäure durch alkoholische ersetzt war, eingegossen. Es trat jeweilen heftige Reaktion ein, indem der sich bildende Essigäther ins

*) Inaug.-Diss. Basel 1889.

Sieden geriet, was von Zeit zu Zeit Abkühlung erforderte. Am Schlusse färbte sich die Flüssigkeit dunkelrot.

Nach Abkühlung leitete ich Salzsäuregas und bewirkte dadurch die Ausfällung eines grauen Zinnchlorürdoppelsalzes. Der voluminöse Niederschlag vermehrte sich nach einigem Stehen noch um ein Beträchtliches. Die auf übliche Weise entzinnte wässerige Lösung desselben enthält nun das Diamidophenyl-β-naphtylamin als Chlorhydrat, welches durch concentrierte Salzsäure in weissen Nadeln ausgeschieden wird. Die freie Base fällt auf Zusatz von Soda oder Ammoniak aus und bildet gelbliche Flocken, die, abgesaugt, an der Luft bald schwarz werden.

Sie lösen sich leicht in Alkohol und Äther, können jedoch aus diesen Lösungsmitteln nicht rein erhalten werden wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit.

Am besten geschieht die Reinigung durch Umkristallisation aus Wasser. Der Körper löst sich darin in der Wärme etwas auf und erscheint beim Erkalten in farblosen Blättchen, die, im Exsiccator getrocknet, einen Schmelzpunkt von 151° zeigten. Sie wurden zur Analyse verwendet.

I. 0,1403 g. Substanz gaben 0,3942 g. Kohlensäure und 0,0813 g. Wasser.

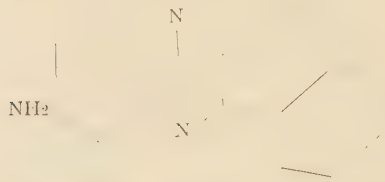
II. 0,2627 g. Substanz gaben bei 12° und 753 mm. Druck 37 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 77,11 %	76,62 %	—
H = 6,02 %	6,44 %	—
N = 16,86 %	—	16,75 %

Aus dem Chlorhydrat entsteht durch Behandeln mit concentrierter Schwefelsäure ein in farblosen Blättchen kristallisierendes Sulfat.

Die Destillation der Base mit Bleioxyd führte zu einem, dem, aus α-naphtylamin erhaltenen, isomeren

Amido-phenyl-naphtazin,

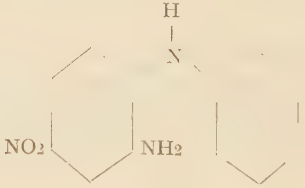


welches aus Benzol und Alkohol in goldglänzenden Blättchen kristallisiert, deren Schmelzpunkt über 300° liegt, im übrigen dasselbe Verhalten z. B. gegen Säuren zeigt, wie sein Isomeres. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Zusammensetzung.

0,1083 g. Substanz gaben bei 15° und 748 mm. Druck 16 ccm. Stickstoff.

Berechnet.	Gefunden.
17,14 % N	17,31 % N

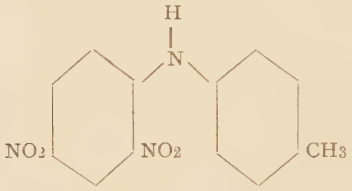
Die Oxydation von Amidodiphenylaminen liess sich in allen Fällen mit Bleioxyd ausführen. Ebenso wirkte Mangansuperoxyd in alkalischer Lösung stets ein, wenn ausser der Orthostelle eines Kerns auch seine Parastelle zum Bindestickstoff durch die Amidogruppe besetzt war. Auch Diamidophenyl-β-naphtylamin z. B. liefert ein in braunen Kristallen ausfallendes Produkt bei Anwendung einer ammoniakalischen Alkohollösung. In den andern Fällen, wo die Nitrogruppe der Parastelle unverändert geblieben war, wie im Nitroamidophenyl-o-toluyl-amin oder im Nitroamidodiphenylamin,



welches ebenfalls untersucht wurde, war keine Oxydation zu erreichen mit Braunstein und es kann deshalb hier noch die Vermutung ausgesprochen worden, dass diese zweite Amidogruppe bei der Bildung dieser Simon'schen Oxydationsprodukte Anteil nimmt und daher vorhanden sein muss, um dieselbe zu ermöglichen.

Zusammenstellung der Resultate.

1) Durch Einwirkung von Dinitrochlorbenzol auf p-Toluidin entsteht *Dinitrophenyl-p-toluidin.*



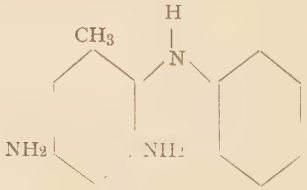
2) Dieses wird durch Eisen und Salzsäure reduciert zum *Diamidophenyl-p-toluidin.*

3) Essigsäureanhydrid wirkt darauf ein unter Bildung eines *Diacetylproduktes.*

4) Oxydation des Diamidophenyl-p-toluidin in alkalischer Lösung mit Braunstein gibt ein Produkt $C_{13}\ H_{12}\ N_2\ O$.

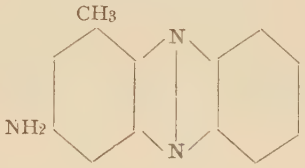
5) Destillation desselben mit Bleioxyd führt zum *Amidophenotolazin.*

6) Reduciert man Dinitrotoluyl-phenylamin, so entsteht *Diamidotoluyl-phenylamin.*



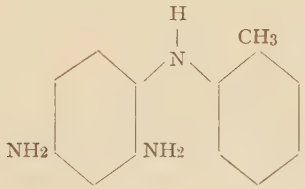
7) Dieses liefert mit Essigsäureanhydrid *Diacetyldiamido-toluyl-phenylamin.*

8) Oxydation mit Hülfe von Bleioxyd gibt *Amidotoluphenazin.*



9) Darauf wirkt Essigsäureanhydrid ein, indem sich ein *Monacetylkörper* bildet.

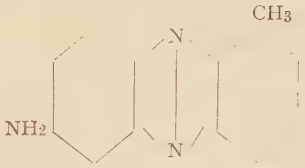
10) Durch Reduktion von Dinitrophenyl-o-toluidin erhält man *Diamidophenyl-o-toluidin.*



11) Dieses wird durch Essigsäureanhydrid in ein *Diacetylprodukt* verwandelt.

12) Behandelt man das Diamidophenyl-o-toluidin in ammoniakalischer Lösung mit Mangansuperoxyd, so resultiert ebenfalls ein Oxydationsprodukt C_{13} H_{12} N_2 O.

13) Bleioxyd führt das Diamidophenyl-o-toluidin über in *Amidopheno-tolazin.*

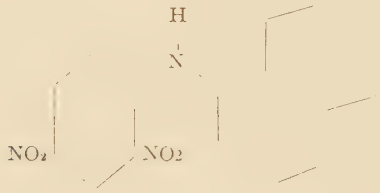


14) Durch partielle Reduktion des Dinitrophenyl-o-toluidins entsteht *Nitroamidophenyl-o-toluidin.*

15) Darauf wirkt salpetrige Säure unter Bildung von *Nitroazimidophenyl-o-toluidin.*

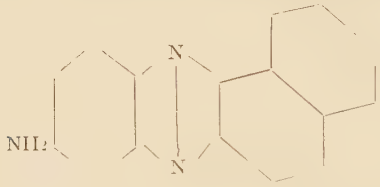
16) Rauchende Salpetersäure verwandelt das Dinitrophenyl-o-toluidin in ein *Tetranitroprodukt.*

17) Durch Condensation von Dinitrochlorbenzol mit α-naphtylamin bildet sich *Dinitrophenyl-α-naphtylamin.*

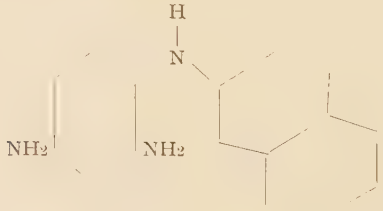
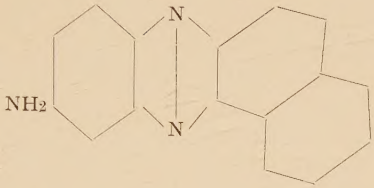


18) Zinnchlorür und Salzsäure reducieren dasselbe zum *Diamidophenyl-α-naphtylamin.*

19) Dieses gibt beim Erhitzen mit Bleioxyd das von *Nietzki* und *Otto* dargestellte *Amidophenylnaphtazin.*



20) Wird Dinitrophenyl-β-naphtylamin reduciert, so entsteht *Diamidophenyl-β-naphtylamin.*



21) Dieses wird durch Bleioxyd oxydiert zum *Amido-phenyl-naphtazin.*